

FR 01/62516

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau internationalEPD-DG 1  
06.02.2003(43) Date de la publication internationale  
21 février 2002 (21.02.2002)

PCT

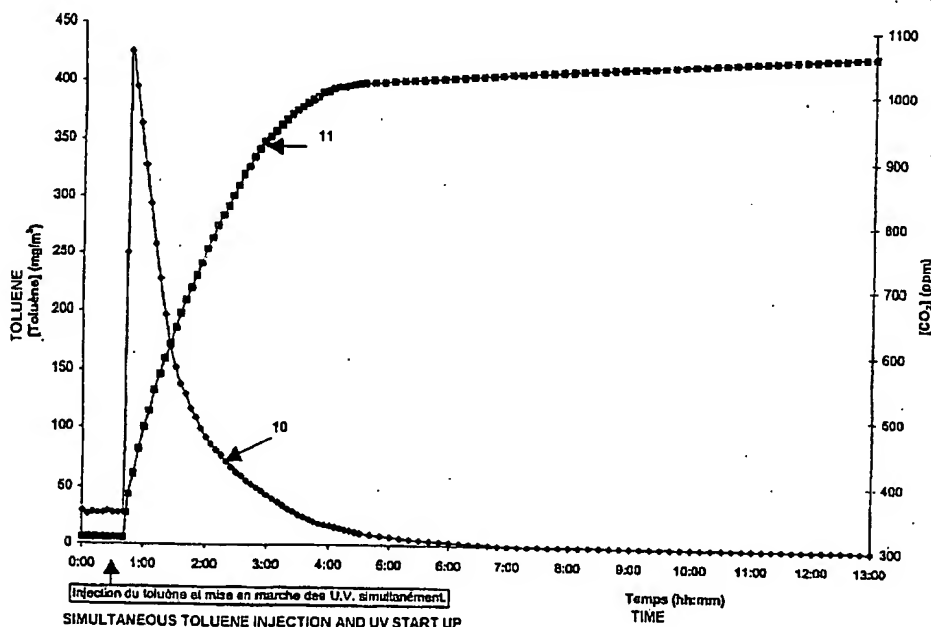
(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/13950 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
B01D 53/88, 53/04, B01J 35/00
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02516
- (22) Date de dépôt international : 1 août 2001 (01.08.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
00/10622 14 août 2000 (14.08.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
AHLSTROM RESEARCH AND COMPETENCE  
CENTER [FR/FR]; Zone Industrielle de l'Abbaye, Im-  
passe Louis Champin, F-38780 PONT-EVEQUE (FR).
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DUSSAUD,  
Joseph [FR/FR]; 40 Montée Charlemagne, F-38200 VI-  
ENNE (FR). BOUVIER, Léonie [FR/FR]; Les Granges,  
F-38440 BEAUVOIR DE MARC (FR). CHEVALIER,  
Fabien [FR/FR]; La Sallin, F-38780 EYZIN PINET (FR).
- (74) Mandataires : VUILLERMOZ, Bruno etc.; Cabinet  
LAURENT & CHARRAS, 20 Rue Louis Chirpaz, BP 32,  
F-69131 ECULLY (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, VN, YU, ZA, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: FILTERING MEDIUM, METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : MEDIA FILTRANT, PROCEDE DE FABRICATION



(57) Abstract: The invention concerns a filtering medium based on a photocatalytic agent and activated carbon, characterised in that it comprises a permeable support covered with a first layer based on activated carbon, then a separate second layer based on a photocatalytic agent, or vice versa. The invention also concerns a method for making such a filtering medium.

[Suite sur la page suivante]

WO 02/13950 A1



- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(57) Abrégé : Média filtrant à base d'agent photocatalyseur et de charbon actif, caractérisé en ce qu'il comprend un support perméable recouvert d'une première couche à base de charbon actif puis d'une seconde couche distincte à base d'agent photocatalyseur, ou inversement. Procédé de fabrication.

## MEDIA FILTRANT, PROCEDE DE FABRICATION

L'invention concerne un média filtrant. Elle se rapporte également au procédé de fabrication dudit média. Elle a enfin pour objet l'utilisation du média pour la purification  
5 d'effluents gazeux ou liquides.

La réaction dite "photocatalytique", encore dénommée photocatalyse, consiste à détruire les différents polluants organiques et/ou inorganiques présents dans les effluents gazeux, et notamment l'air, ou dans les effluents liquides par réaction photochimique,  
10 laquelle est provoquée par l'irradiation d'un photocatalyseur par rayonnement ultraviolet.

Pour l'essentiel, la photocatalyse est initiée en activant un solide semi-conducteur (agent photocatalyseur tel que par exemple le  $\text{TiO}_2$ ) par des rayonnements UV à une longueur d'onde inférieure à 380 nanomètres, provoquant des changements électroniques  
15 au sein du semi-conducteur et conduisant en présence d'effluents gazeux ou liquides, tels que l'air ou l'eau, à la création de radicaux oxygénés et hydroxyles à la surface du semi-conducteur. Ces radicaux attaquent les composés organiques adsorbés sur le semi-conducteur et par succession de réactions chimiques dégradent les composés jusqu'au stade final de l'oxydation.

20

Comme déjà dit, en tant qu'agent photocatalyseur susceptible de déclencher la réaction photocatalytique, on peut utiliser notamment, mais de façon non limitative, du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  anatase, lequel activé par la lumière UV se trouve modifié électroniquement, de sorte à conduire à la formation de radicaux hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  et  
25 d'oxygène  $\text{O}^\bullet$  aptes à attaquer les chaînes carbonées organiques adsorbées sur le  $\text{TiO}_2$ , en les dégradant jusqu'à ce que le carbone organique soit complètement transformé en dioxyde de carbone.

On peut cependant envisager d'autres agents photocatalyseurs tels que ceux  
30 notamment faisant partie du groupe des oxydes métalliques, des oxydes alcalino-terreux, des oxydes d'actinide et des oxydes de terres rares. En pratique, les agents photocatalyseurs sont fixés au moyen d'agents liants sur des supports, tels que notamment des non-tissés naturels ou synthétiques, des fibres de verre ou encore des grilles métalliques ou plastiques.

35

Des compositions photocatalytiques résultant du mélange d'un agent photocatalyseur et de l'agent liant particulièrement avantageuses sont décrites dans le document WO 99/51345 du Demandeur.

Ces compositions peuvent être utilisées pour le traitement de l'air. En effet, l'air est susceptible de contenir un grand nombre de polluants, parmi lesquels les  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ , les alcènes en  $\text{C}_2\text{-C}_4$  chlorés ou non, le chlorométhane, l'iso-octane, le benzène, le toluène, le xylène, l'isopropylbenzène, les alcools aliphatiques saturés en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , le méthylmercaptan, le chlorophénol, le nitrophénol, le méthyltertiobutyléther, le diméthoxyméthane, les aldéhydes en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , l'acétone, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide 2-méthylpropanoïque, le chlorure de dichloroacétyle, le diméthylformamide, le triméthylamine, l'acétonitrile, et la pyridine, le méthanethiol, le diméthyldisulfure.

10

Les compositions photocatalytiques peuvent être également utilisées pour le traitement d'effluents liquides, en particulier d'eau polluée par des composés organiques, des bactéries, des virus, des microbes etc...

15 Dans le document WO 99/51345 précité, le Demandeur a décrit un média filtrant pour le traitement de l'air ou de l'eau, constitué d'un support enduit d'une composition résultant d'un mélange d'agent liant, d'agent photocatalyseur et de charbon actif. Comme expliqué dans ce document, ce type de média filtrant a pour objectif :

- tout d'abord, du fait de la surface spécifique élevée du charbon actif, d'adsorber  
20 les agents polluants présents dans les pics de pollution ;
- puis, par réaction photocatalytique sous rayonnement ultraviolet, de dégrader les polluants adsorbés sur le charbon actif, par désorption vers l'agent photocatalyseur, permettant ainsi la régénération dudit charbon.

25 Même si, comme indiqué, le mélange intime de charbon actif et d'agent photocatalyseur permet d'augmenter la durée de vie du média, on observe inmanquablement une saturation des sites du charbon actif par le polluant du fait notamment que le charbon actif présent à la surface de la couche empêche les UV d'accéder à la partie de l'agent photocatalyseur présente dans l'épaisseur. En outre, rien  
30 n'est indiqué concernant la masse de la couche de charbon actif et la proportion de charbon actif qu'elle incorpore nécessaire à une dépollution correcte sans saturation. En d'autres termes, la réaction photocatalytique n'est pas suffisamment efficace pour permettre de régénérer de façon correcte le charbon actif de sorte qu'il est nécessaire d'échanger le média saturé de ses polluants par un média neuf de manière relativement  
35 fréquente. Bien évidemment le rejet du média filtrant chargé de ses polluants n'est pas sans conséquence sur l'environnement.

Le document JP-11179118 décrit un média filtrant sous forme laminée résultant de l'association d'une couche de charbon actif avec une couche d'agent photocatalyseur. Là encore, rien n'est indiqué concernant la masse de la couche à base de charbon actif et la proportion de charbon actif nécessaire pour permettre une dépollution efficace tout en évitant de saturer ledit charbon actif.

Dès lors, le problème que se propose de résoudre l'invention est de développer un nouveau média filtrant du type de celui décrit précédemment c'est à dire à base d'agent photocatalyseur et de charbon actif qui ne présente pas les inconvénients précités, s'agissant notamment du problème de saturation du charbon actif par l'agent polluant.

Pour ce faire, le média filtrant à base d'agent photocatalyseur et de charbon actif de l'invention se caractérise en ce qu'il comprend un support perméable recouvert d'une première couche à base de charbon actif puis d'une seconde couche distincte à base d'agent photocatalyseur, ou inversement, la masse de la couche à base de charbon actif étant comprise entre 10 et 300 g/m<sup>2</sup> et incorporant entre 10 et 100 % en poids de charbon actif.

Le Demandeur a en effet constaté que de façon tout à fait surprenante, le fait de présenter l'agent photocatalyseur et le charbon actif sous forme de deux couches distinctes, permettait d'augmenter l'efficacité de la réaction photocatalytique générée par la combinaison de l'agent photocatalyseur et du rayonnement UV et ce, de façon suffisante pour permettre la désaturation continue, et donc la régénération à l'infini du charbon actif lorsque la masse de la couche à base de charbon actif est comprise entre 10 et 300 g/m<sup>2</sup> et la proportion de charbon actif comprise entre 10 et 100 % en poids. Dès lors, même si le média devait être éliminé, du fait notamment du vieillissement du support, il le serait avec un charbon actif désaturé donc sans incidence sur l'environnement.

Au delà des fourchettes précitées, soit le média filtrant ne parvient pas à fixer de manière efficace les pics de pollution (fourchettes supérieures), soit l'épaisseur de ladite couche devient trop importante de sorte que la partie inférieure, ou la supérieure de la couche, suivant le cas, devient inaccessible à l'action de l'agent photocatalyseur (fourchettes supérieures).

35

Dans la suite de la description et dans les revendications, par l'expression « support perméable », on désigne une structure perméable à l'air et aux effluents liquides se présentant sous la forme d'une feuille obtenue à partir de fibres à usage textile, naturelles ou chimiques seules ou en mélange, cette feuille pouvant être un non tissé, un tissu voire

même une grille. Comme fibres entrant dans la constitution d'une telle feuille, on utilise de préférence mais de façon non limitative, les fibres naturelles, en particulier de cellulose, de coton, les fibres chimiques organiques, en particulier de cellulose modifiées, de méthylcellulose, de rayonne, acryliques, de nylon, de polyester, de polyéthylène, de polypropylène, de polyamide, et les fibres chimiques inorganiques, en particulier de verres et de métal.

Dans une forme de réalisation préférée, le support se présente sous la forme d'un non tissé à base de fibres naturelles et de fibres chimiques organiques. Pour augmenter la résistance mécanique du support, le support comprend de 40 à 80%, avantageusement 50% en poids de fibres de cellulose, le complément à 100% étant constitué de fibres de polypropylène.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la résistance mécanique et donc la masse du support est variable et en pratique comprise entre 5 et 150 g/m<sup>2</sup> en fonction du flux d'effluent liquide ou gazeux.

Le charbon actif est bien connu de l'homme du métier et peut se présenter sous différentes formes en particulier sous forme de poudre, de fibres ou encore de nappe ajourée, dont les procédés d'obtention sont plus particulièrement décrits dans les documents US-A-4069297 et US-A-4285831, cités à titre de référence. Cependant, il est connu que les fibres ou les particules de carbone activé ne présentent aucune capacité de liaison entre elles.

Pour résoudre ce problème, le charbon actif, lorsqu'il se présente sous forme de fibres ou de particules de carbone activé, est incorporé au sein d'un mélange de fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques, du même types que celles listées précédemment, les fibres naturelles ou chimiques assurant la liaison des fibres et/ou particules de carbone activé entre elles. Dans ce cas, la couche à base de charbon actif se présente sous forme d'une nappe, laquelle est obtenue avantageusement par voie humide.

En pratiques, les fibre de carbone activé ont une longueur comprise entre 2 et 7 mm, pour un diamètre compris entre 10 et 100 micromètres. De même, les particules de charbon actif se présentent sous forme d'une poudre, dont la taille des grains constitutifs est comprise entre 0.1 et 100 micromètres.

Dans une première forme de réalisation, la couche à base de charbon actif est constituée d'un mélange comprenant de 20 à 75%, avantageusement 50% en poids de fibres de carbone activé, le complément à 100% étant constitué d'un mélange à base de

fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques. Pour une concentration inférieure à 20%, la quantité de carbone activé n'est pas suffisante pour permettre d'adsorber les pics importants de pollution. Pour une concentration en fibres de carbone activé supérieure à 75%, le média filtrant devient économiquement moins intéressant du fait du coût élevé des fibres de carbone activé.

Dans une seconde forme de réalisation, la couche à base de charbon actif est constituée d'un mélange comprenant de 70 à 90%, avantageusement 80% en poids de particules de carbone activé, le complément à 100% étant constitué d'un mélange à base de fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques. De même que précédemment, pour une concentration inférieure à 70%, la quantité de carbone activé n'est pas suffisante pour permettre d'absorber les pics importants de pollution. Pour concentration en particules de carbone activé supérieure à 90%, le média filtrant devient moins intéressant du fait du coût élevé des particules de carbone activé.

Par ailleurs, pour améliorer la cohésion des fibres naturelles et/ou chimiques avec les particules et/ou les fibres de carbone activé, la couche à base de charbon actif comprend en outre au moins un agent liant. Avantageusement, la couche à base de charbon actif comprend entre 1 et 10% en poids, avantageusement 5% en poids d'amidon modifié. Dans la suite de la description et dans les revendications, l'expression « amidon modifié » désigne l'amidon modifié se présentant sous forme de fibres tel que celui décrit dans le document EP-A-617742. Le Demandeur a en effet constaté que de façon tout à fait surprenante, cet amidon permettait de renforcer la cohésion des fibres entre elles à un point tel que l'épaisseur de la couche s'en trouvait considérablement réduite, et ce sans perte de perméabilité.

Comme déjà dit, le charbon actif peut également se présenter sous forme d'une nappe ajourée. Selon ce mode de réalisation, la couche à base de charbon actif se présente sous forme d'un tissu de carbone activé dont la maille est comprise entre 0,1 et 5 mm, avantageusement 2 mm, le tissu étant obtenu par chauffage à 900°C d'un tissu fabriqué à partir de fibres chimiques organiques.

De façon générale, il est nécessaire pour que la réaction photocatalytique puisse être initiée, que la majorité des particules d'agent photocatalyseur soit accessible au rayonnement UV.

En conséquence, lorsque le charbon actif se présente sous forme de fibres ou de particules, la couche à base de charbon actif constituera la première couche, directement au contact du support, l'agent photocatalyseur entrant dans la composition de la seconde

couche. En effet, dans cette hypothèse, le volume occupé par le charbon actif n'empêche pas le rayonnement UV d'atteindre l'agent photocatalyseur.

En revanche, lorsque la couche à base de charbon actif se présente sous forme d'un tissu de maille déterminée, l'agent photocatalyseur peut être directement enduit sur le support, la couche à base de charbon actif constituant la seconde couche. En effet, les mailles du tissu, permettent le passage du rayonnement, et donc son contact avec l'agent photocatalyseur même si celui-ci est enduit directement sur le support. Cependant et dans une autre forme de réalisation, le tissu de charbon actif peut être appliqué directement sur le support, constituant alors la première couche.

S'agissant de l'agent photocatalyseur entrant dans la composition de la couche à base d'agent photocatalyseur, celui-ci peut être choisi dans le groupe comprenant les oxydes métalliques, les oxydes comprenant alcalinoterreux, les oxydes d'actinide et les oxydes de terres rares.

Dans une forme de réalisation avantageuse telle que celle décrite dans le document WO 99/51345 du Demandeur, la couche à base d'agent photocatalyseur se présente sous la forme d'un mélange comprenant entre 10 et 60 parties en sec, avantageusement 50 parties, d'une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice ( $\text{SiO}_2$ ), le complément à 100 parties étant constitué de  $\text{TiO}_2$  anatase.

Par ailleurs, pour permettre une liaison efficace des particules de  $\text{TiO}_2$ , non seulement entre elles, mais également au matelas fibreux constituant la première couche ou le support, les particules de  $\text{SiO}_2$  représentent de 20 à 50% en poids de la dispersion aqueuse colloïdale et ont un diamètre compris entre 10 et 40 nanomètres.

Par ailleurs, pour que la réaction photocatalytique puisse être efficace et que la désorption du charbon actif se fasse régulièrement, la couche à base d'agent photocatalyseur comprend entre 5 et 40  $\text{g/m}^2$ , avantageusement 20  $\text{g/m}^2$  d'agent photocatalyseur. Pour une valeur inférieure à 5  $\text{g/m}^2$ , la réaction photocatalytique est réduite, compte-tenu de la trop faible épaisseur de la couche. Au contraire, pour une valeur supérieure à 40  $\text{g/m}^2$ , la masse d'agent photocatalyseur devient trop élevée, interdisant au rayonnement UV d'atteindre les particules d'agent photocatalyseur présentes à la base de la couche.

Par ailleurs, et dans une forme de réalisation perfectionnée, afin d'augmenter le rendement de la photocatalyse, la face libre du support non recouverte des deux couches est enduite d'une couche à base d'agent photocatalyseur.



L'invention concerne également un procédé pour la fabrication du média filtrant précédemment décrit.

5 Bien entendu, le procédé de fabrication variera en fonction de la structure, non seulement du support, mais également de la couche à base de charbon actif.

Selon un premier mode de réalisation, l'invention concerne un procédé pour la fabrication d'un média filtrant à base d'agent photocatalyseur et de charbon actif selon lequel, sur un support constitué d'un non tissé à base de fibres naturelles et/ou de fibres  
10 chimiques organiques, on applique une première couche à base de fibres naturelles et/ou chimiques organiques et de fibres et/ou des particules de carbone activé, puis une seconde couche à base d'agent photocatalyseur, la masse de la couche à base de charbon actif étant comprise entre 10 et 300 g/m<sup>2</sup> et incorporant entre 10 et 100 % en poids de charbon actif.

15

Selon une première caractéristique, le support est fabriqué par voie humide sur machine papetière. Bien entendu, la composition du support est variable et fonction en particulier, de la résistance mécanique et de la perméabilité souhaitées. Les supports à base de fibres de cellulose et de fibres chimiques organiques du type polypropylène sont  
20 préférées.

De la même manière, la première couche est fabriquée par voie humide et directement appliquée sur le support, la solidarisation étant obtenue par égouttage. Ce procédé est particulièrement avantageux dans la mesure où il permet de travailler en continu sur une machine papetière, en prévoyant une seconde caisse de tête destinée à la  
25 préparation de la suspension à base de charbon actif. La couche à base de charbon est alors déposée sur le support humide, puis par égouttage de l'eau vient s'imprégner à la surface du support. L'ensemble support / première couche est ensuite séché avant d'être enduit de la seconde couche à base d'agent photocatalyseur. Dans une autre forme de  
30 réalisation, la première couche est appliquée sur le support par presse encolleuse (size press).

La couche à base d'agent photocatalyseur correspond de préférence à la composition photocatalytique décrite dans le document précité du Demandeur.

35

Cette seconde couche peut être appliquée de différentes manières pour conduire soit à une couche d'épaisseur régulière soit à des ponctuations d'agent photocatalyseur. Dès lors et dans une première forme de réalisation, la seconde couche est appliquée sur la première couche par pulvérisation ou enduction par presse encolleuse. Dans un second

mode de réalisation, la seconde couche est appliquée par rouleau à cadre rotatif, permettant d'obtenir des dépôts ponctuels d'agent photocatalyseur.

L'invention concerne également un procédé pour la fabrication d'un média filtrant à base d'agent photocatalyseur et de charbon actif selon lequel, sur un support constitué d'un non tissé à base de fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques, on applique une première couche à base d'agent photocatalyseur, puis une seconde couche constituée d'un tissu de carbone activé, la masse de la couche à base de charbon actif étant comprise entre 10 et 300 g/m<sup>2</sup> et incorporant entre 10 et 100 % en poids de charbon actif.

De même que précédemment, le support est fabriqué par voie humide sur machine papetière. Bien entendu, la composition du support est variable et fonction en particulier, de la résistance mécanique souhaitée. Les supports à base de fibres de cellulose et de fibres chimiques organiques du type polypropylène sont préférées.

De la même manière, la première couche est appliquée sur le support par pulvérisation ou enduction par presse encolleuse ou rouleau à cadre rotatif.

Par ailleurs et selon une autre caractéristique, le tissu de carbone activé est solidarisé au support enduit de la première couche à base d'agent photocatalyseur par tout moyen connu, en particulier du type aiguilletage. La couture est avantageusement périphérique.

L'invention concerne également l'utilisation du média filtrant précédemment décrit pour le traitement de l'air, mais également pour le traitement d'effluents liquides.

L'invention et les avantages qui découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent à l'appui des figures annexées.

La figure 1 est une représentation schématique d'un pilote de traitement d'air.

La figure 2 est une courbe représentant la dégradation, sous irradiation UV, d'un agent polluant en fonction du temps et la transformation de cet agent en CO<sub>2</sub> en mettant en œuvre un média filtrant recouvert uniquement d'agent photocatalyseur.

La figure 3 est une courbe représentant la dégradation d'un agent polluant et la transformation de cet agent en CO<sub>2</sub> en fonction du temps en mettant en œuvre le média filtrant de l'invention sans puis sous irradiation UV.

La figure 4 est une courbe représentant la dégradation, sous irradiation UV, d'un agent polluant et la transformation de cet agent en CO<sub>2</sub> en fonction du temps en mettant en œuvre le média filtrant de l'invention.

Sur la figure 1, on a représenté un pilote de traitement d'air constitué d'une enceinte de 100 litres (1) connectée à ses deux extrémités respectivement à un tuyau d'arrivée d'air pollué (2) et un tuyau de sortie d'air dépollué (3). Les 2 tuyaux forment une boucle et sont séparés l'un de l'autre par le biais d'un système de ventilation (4). L'agent polluant (P) est injecté en amont de l'enceinte (1). L'enceinte est en outre équipée d'un média filtrant (5) positionné perpendiculairement au flux d'air et d'une source de rayonnement ultra violet (UV), ladite source étant positionnée de sorte à irradier la face du support recouvert de la composition photocatalytique. Trois essais comparatifs ont été conduits à partir de ce pilote, en injectant dans le circuit d'air une quantité de 400 mg/m<sup>3</sup> de toluène. L'analyse de la concentration en toluène pendant le traitement est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Le premier essai consiste à utiliser en tant que média filtrant, un non tissé (40 g/m<sup>2</sup>) (50 % de fibres synthétiques de polypropylène, Y600 commercialisé par MITSUI / 50 % en poids de fibres cellulosiques (PENSACOLA, commercialisé par CHAMPION) enduit d'une composition photocatalytique à base de TiO<sub>2</sub> et de SiO<sub>2</sub> (SNOWTEX 50, commercialisé par SEPPIC), à raison de 20 g/m<sup>2</sup> chacun.

Sur la figure 2, on a représenté la capacité du média et donc de la composition photocatalytique à dégrader l'agent polluant en fonction du temps, sous irradiations UV. Comme le montre cette figure, la concentration d'agent polluant diminue lentement (courbe 6) pour se transformer à la même vitesse en CO<sub>2</sub> (courbe 7) Après 12 heures de fonctionnement de la boucle, la totalité de l'agent polluant est dégradé et transformé en CO<sub>2</sub>.

25

Les second et troisième essais consistent à utiliser en tant que média filtrant, le média filtrant de l'invention. Ce média est fabriqué de la manière suivante.

Sur une machine à papier à deux caisses de tête, on réalise par voie humide, à partir de la première caisse, un support constitué d'un mélange fibreux à raison de 30g/ m<sup>2</sup> sec comprenant (50 % de fibres synthétiques de polypropylène, Y600 commercialisé par MITSUI / 50 % en poids de fibres cellulosiques (PENSACOLA, commercialisé par CHAMPION))

35 Sur ce support, on applique par le biais de la caisse secondaire, une nappe fibreuse à raison de 70 g/m<sup>2</sup> constituée de 71% en poids de fibres de carbone activée commercialisée par SOFRANCE, dont la longueur est comprise entre 2 et 7 mm, et le diamètre compris entre 10 et 100 micromètres, et de 21% en poids d'un mélange de fibres naturelles

PENSACOLA, commercialisé par CHAMPION et 8% d'amidon modifié commercialisé par BEGHIN SAY sous la marque CHART *BI*.

On enduit ensuite par cadre rotatif une composition photocatalytique constituée d'un mélange de  $\text{TiO}_2$  (commercialisé par MILLENIUM) et d'une dispersion aqueuse de dioxyde de silice (SNOWTEX 50, commercialisé par SEPPIC) à raison de 20 g/m<sup>2</sup> chacun.

Sur la figure 3, on a représenté le taux de dégradation de l'agent polluant (courbe 8a, 8b) et de sa transformation en  $\text{CO}_2$  (courbe 9) en fonction du temps d'abord sans rayonnement UV, puis sous rayonnement UV.

Comme le montre cette figure, entre le moment où l'agent polluant est injecté dans le système et celui où les lampes UV sont mises sous tension, la concentration en agent polluant diminue assez rapidement (courbe 8a) correspondant à l'adsorption de l'agent polluant sur les sites du charbon actif et pour une moindre partie, sur ceux du  $\text{TiO}_2$ . Lorsque les lampes UV sont mises sous tension, la dégradation du polluant se poursuit (courbe 8b) correspondant à la réaction de photocatalyse. Parallèlement, on observe un dégagement de  $\text{CO}_2$  (courbe 4) issu de la transformation de l'agent polluant.

Sur la figure 4, on a représenté le taux de dégradation de l'agent polluant (courbe 10) et de sa transformation en  $\text{CO}_2$  (courbe 11) en fonction du temps sous rayonnement.

Comme le montre cette figure, la dégradation de l'agent polluant (courbe 10) est au départ très rapide dans la mesure où le polluant adsorbé sur les sites de charbon actif est dégradé simultanément en  $\text{CO}_2$  par photocatalyse (courbe 11). Les sites de charbon sont désorbés en continu, permettant d'accélérer la dépollution. C'est ainsi que l'on constate que le média filtrant de l'invention permet de traiter, sous rayonnement UV, une même concentration d'agent polluant en pratiquement deux fois moins de temps (7 heures) que sans rayonnement (voir figure 2).

L'invention et ses avantages ressortent bien de la description qui précède. On notera en particulier la vitesse de dépollution améliorée du média filtrant de l'invention par rapport à un média uniquement à base d'agent photocatalyseur. Un autre avantage réside dans la non saturation des sites du charbon actif par l'agent polluant permettant une régénération continue dudit charbon actif.

### REVENDICATIONS

1/ Média filtrant à base d'agent photocatalyseur et de charbon actif, *caractérisé* en ce qu'il comprend un support perméable recouvert d'une première couche à base de charbon actif puis d'une seconde couche distincte à base d'agent photocatalyseur, ou inversement, la masse de la couche à base de charbon actif étant comprise entre 10 et 300 g/m<sup>2</sup> et incorporant entre 10 et 100 % en poids de charbon actif.

2/ Média filtrant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support se présente sous la forme d'un non tissé à base de fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques.

3/ Média filtrant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support comprend de 40 à 80%, avantageusement 50% en poids de fibres de cellulose, le complément à 100% étant constitué de fibres de polypropylène.

4/ Média filtrant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le support a une masse comprise entre 5 et 150 g/m<sup>2</sup>.

5/ Média filtrant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche à base de charbon actif se présente sous forme d'une nappe constituée d'un mélange comprenant des fibres naturelles et/ou chimiques organiques et des fibres et/ou des particules de carbone activé, ladite nappe étant obtenue par voie humide.

6/ Média filtrant selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche à base de charbon actif est constituée d'un mélange comprenant de 20 à 75%, avantageusement 50% en poids de fibres de carbone activé, le complément à 100% étant constitué d'un mélange à base de fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques.

7/ Média filtrant selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche à base de charbon actif est constituée d'un mélange comprenant de 70 à 90%, avantageusement 80% en poids de particules de carbone activé, le complément à 100% étant constitué d'un mélange à base de fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques.

8/ Média filtrant selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche à base de charbon actif comprend en outre de 1 à 10% en poids, avantageusement 5% en poids d'amidon modifié.

9/ Média filtrant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche à base de charbon actif se présente sous forme d'un tissu de carbone activé dont la maille est comprise entre 0,1 et 5 mm, avantageusement 2 mm.

10/ Média filtrant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche à base d'agent photocatalyseur se présente sous la forme d'un mélange comprenant entre 10 et 60 parties (en sec), avantageusement 50 parties d'une dispersion colloïdale aqueuse de dioxyde de silice, le complément à 100 parties étant constitué de  $\text{TiO}_2$  anatase.

11/ Média filtrant selon la revendication 10, caractérisé en ce que les particules de  $\text{SiO}_2$  représentent de 20 à 50% en poids de la dispersion aqueuse colloïdale et ont un diamètre compris entre 10 et 40 nanomètres.

12/ Média filtrant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche à base d'agent photocatalyseur comprend entre 5 et 40  $\text{g/m}^2$ , avantageusement 20  $\text{g/m}^2$  d'agent photocatalyseur.

13/ Média filtrant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la face libre du support est enduite d'une couche à base d'agent photocatalyseur.

14/ Procédé pour la fabrication d'un média filtrant à base d'agent photocatalyseur et de charbon actif selon lequel, sur un support constitué d'un non tissé à base de fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques, on applique une première couche à base de fibres naturelles et/ou chimiques organiques et de fibres et/ou des particules de carbone activé, puis une seconde couche à base d'agent photocatalyseur, la masse de la couche à base de charbon actif étant comprise entre 10 et 300  $\text{g/m}^2$  incorporant entre 10 et 100 % en poids de charbon actif.

15/ Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le support est fabriqué par voie humide.

16/ Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la première couche est fabriquée par voie humide et solidarisée au support par égouttage.

17/ Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la seconde couche est appliquée sur la première couche par pulvérisation ou enduction par presse encolleuse ou rouleau à cadre rotatif.

- 5 18/ Procédé pour la fabrication d'un média filtrant à base d'agent photocatalyseur et de charbon actif selon lequel, sur un support constitué d'un non tissé à base de fibres naturelles et/ou de fibres chimiques organiques, on applique une première couche à base d'agent photocatalyseur, puis une seconde couche constituée d'un tissu de carbone activé, la masse de la couche à base de charbon actif étant comprise entre 10 et 300 g/m<sup>2</sup>.  
10 incorporant entre 10 et 100 % en poids de charbon actif.

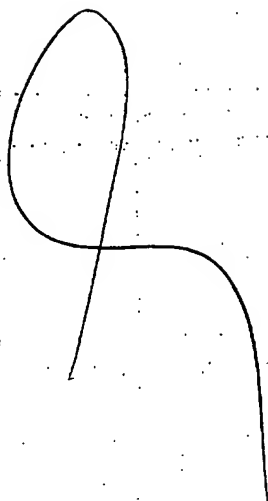
19/ Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le support est fabriqué par voie humide.

- 15 20/ Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la première couche est appliquée sur la première couche par pulvérisation ou enduction par presse encolleuse ou rouleau à cadre rotatif.

21/ Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le tissu de carbone  
20 activé est solidarisé au support par aiguilletage.

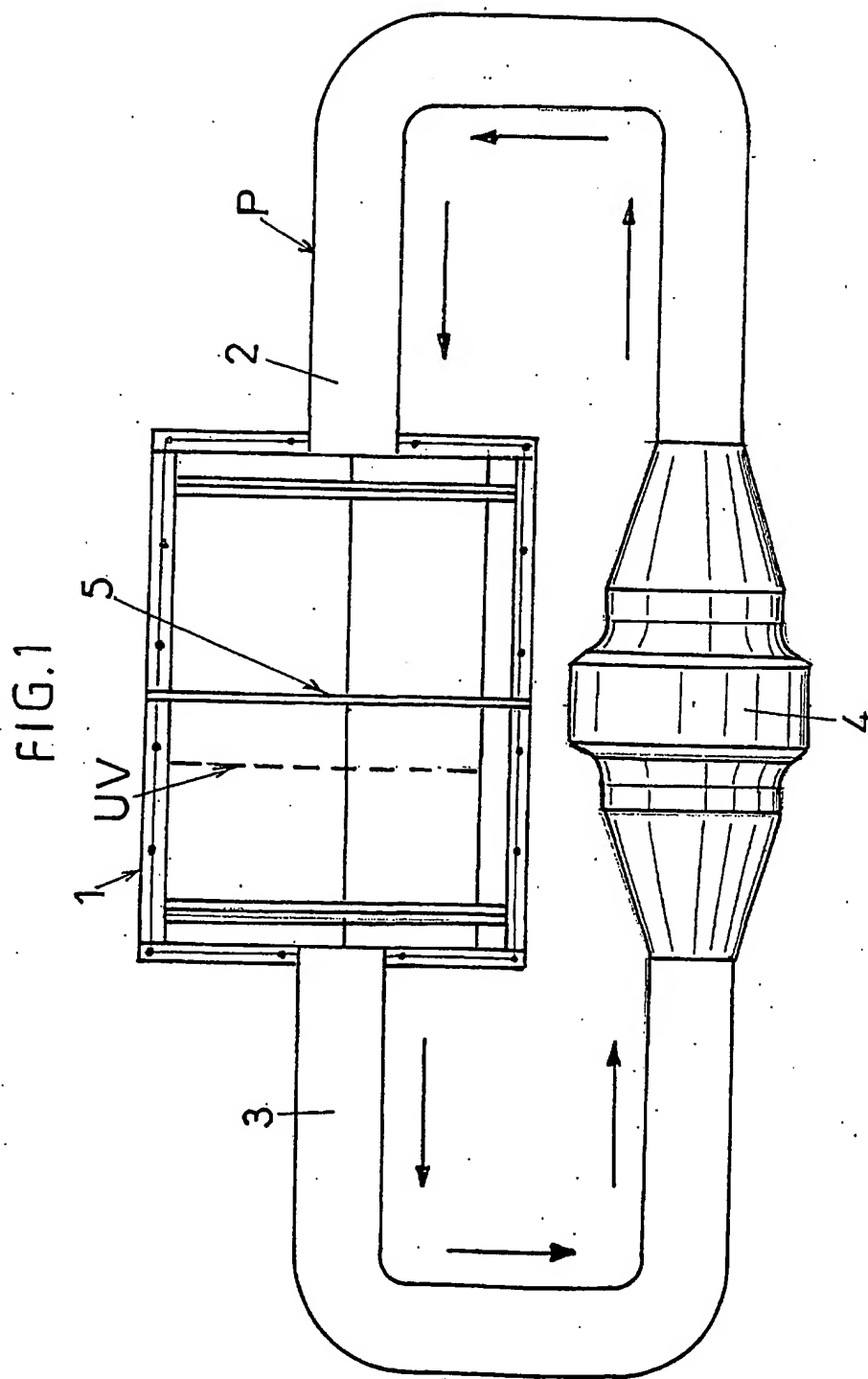
17. 10. 1971

17. 10. 1971





1/4



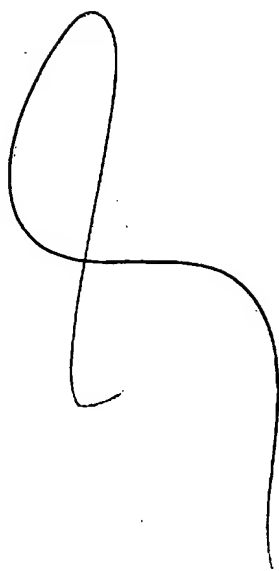
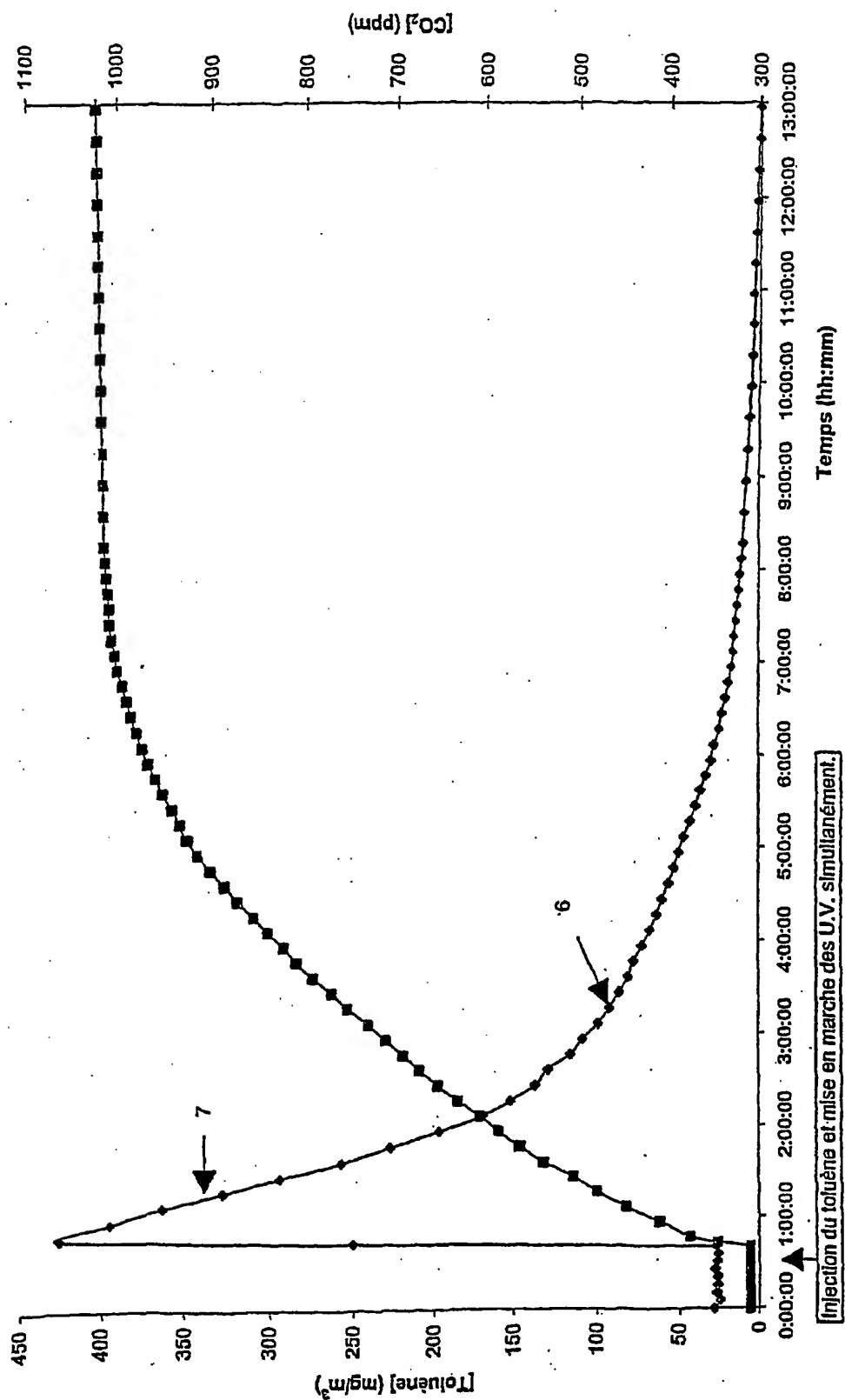
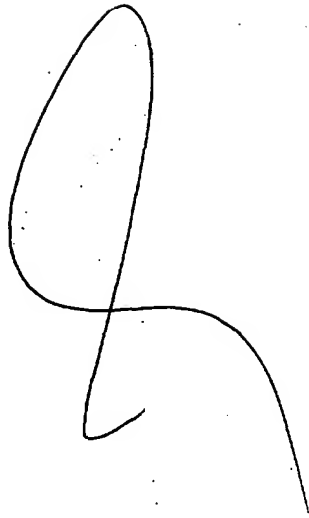


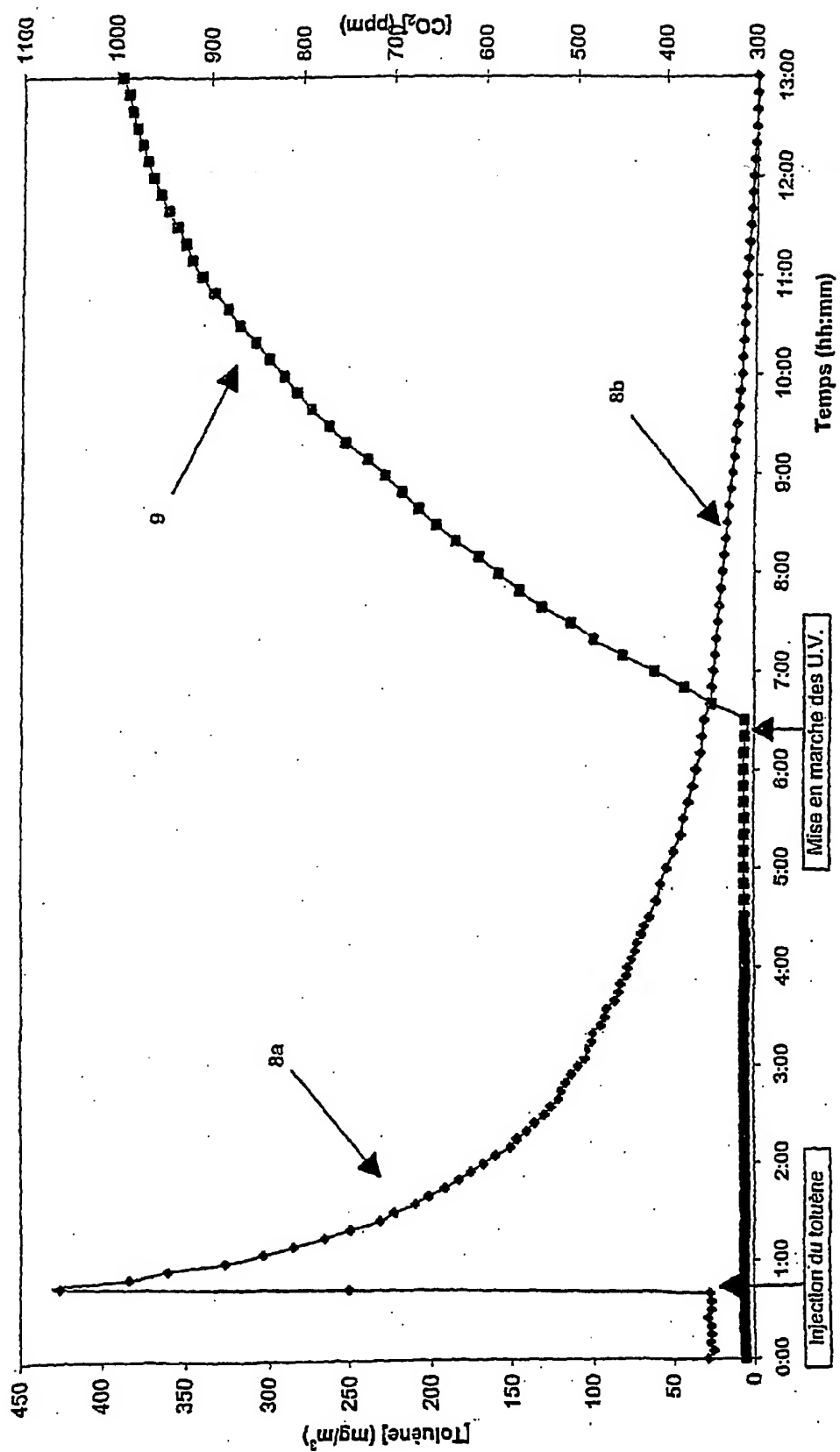
Figure 2

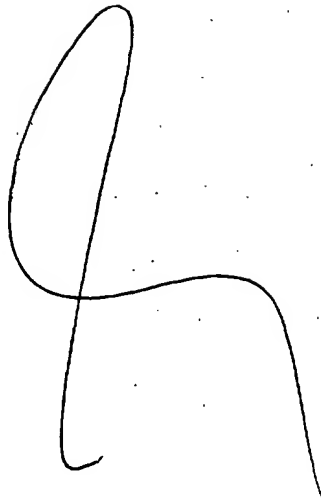




3/4

Figure 3





4/4

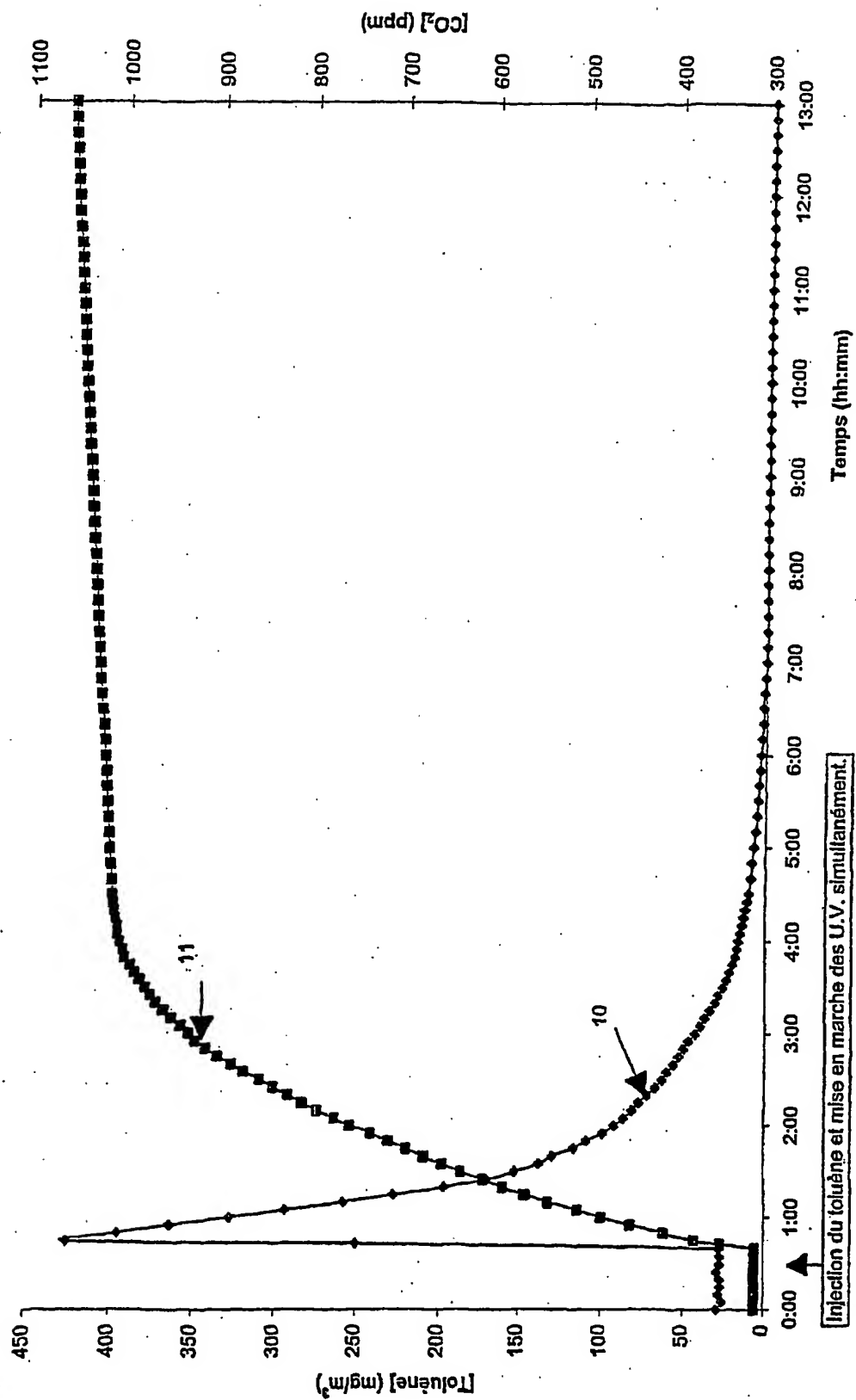
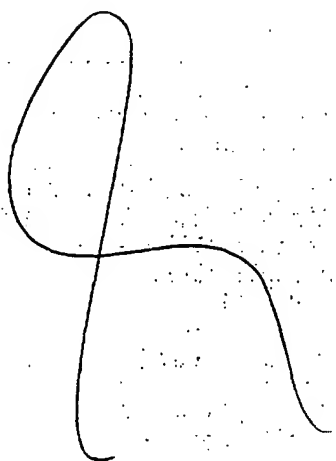


Figure 4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02516

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D53/88 B01D53/04 B01J35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99 51345 A (AHLSTROM PAPER GROUP RESEARCH ; GIRARD PIERRE (FR); BOUVIER LEONIE) 14 October 1999 (1999-10-14) cited in the application claims 1-8,10,14-16 ---	1,2,10, 11,14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29 October 1999 (1999-10-29) & JP 11 179118 A (AQUEOUS RESERCH:KK;FUJISHIMA AKIRA; HASHIMOTO KAZUHITO), 6 July 1999 (1999-07-06) cited in the application abstract --- -/-	1,2,10, 11,14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date, but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2001

Date of mailing of the international search report

23/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02516

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 186 934 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 April 1998 (1998-04-01) page 23, line 8 - line 25; claims 16-21; figure 2	1,2,5-7, 10,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 January 2000 (2000-01-31) & JP 11 276562 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 12 October 1999 (1999-10-12) abstract	1-3,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 319580 A (AQUEOUS RESERCH:KK), 24 November 1999 (1999-11-24) abstract	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 May 1995 (1995-05-31) & JP 07 024256 A (NIPPONDENSO CO LTD;OTHERS: 01), 27 January 1995 (1995-01-27) abstract	1,12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 086 (C-0916), 3 March 1992 (1992-03-03) & JP 03 275139 A (KAWASAKI STEEL CORP), 5 December 1991 (1991-12-05) abstract	5,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 01/02516

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9951345	A	14-10-1999	FR 2776944 A1 AU 735798 B2 AU 2941299 A EP 1069950 A1 WO 9951345 A1	08-10-1999 12-07-2001 25-10-1999 24-01-2001 14-10-1999
JP 11179118	A	06-07-1999	NONE	
CA 2186934	A	01-04-1998	CA 2186934 A1	01-04-1998
JP 11276562	A	12-10-1999	NONE	
JP 11319580	A	24-11-1999	NONE	
JP 07024256	A	27-01-1995	NONE	
JP 03275139	A	05-12-1991	CA 2017439 A1 EP 0400526 A1	29-11-1990 05-12-1990

1. The first step in the process is to identify the problem or issue that needs to be addressed. This involves gathering information and understanding the context of the problem.

2. Once the problem is identified, the next step is to define the objectives and goals of the project. This helps to clarify what needs to be achieved and provides a clear direction for the team.

3. The third step is to develop a plan or strategy to address the problem. This involves breaking down the problem into smaller, manageable tasks and determining the resources needed to complete each task.

4. The fourth step is to implement the plan. This involves putting the strategy into action and monitoring progress regularly to ensure that the project is on track.

5. Finally, the fifth step is to evaluate the results of the project. This involves assessing the outcomes against the objectives and goals and identifying any areas for improvement.

1. *For the purpose of this study, the term "community" is defined as a group of people living in the same geographical area and sharing common characteristics, interests, and values. The study focuses on the community of [Location], which is a small town with a population of approximately [Population].*

1. The first step in the process of identifying a problem is to define the problem. This involves identifying the symptoms of the problem and determining the scope of the problem. Once the problem has been defined, the next step is to identify the causes of the problem. This involves identifying the factors that are contributing to the problem and determining the underlying causes. Once the causes have been identified, the next step is to develop a plan to address the problem. This involves identifying the actions that need to be taken to address the problem and determining the resources that will be needed to implement the plan. Finally, the last step in the process is to implement the plan and monitor the results. This involves putting the plan into action and tracking the progress of the plan to ensure that the problem is being addressed effectively.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 01/02516

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01D53/88 B01D53/04 B01J35/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 99 51345 A (AHLSTROM PAPER GROUP RESEARCH ; GIRARD PIERRE (FR); BOUVIER LEONIE) 14 octobre 1999 (1999-10-14) cité dans la demande revendications 1-8, 10, 14-16	1, 2, 10, 11, 14
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 12, 29 octobre 1999 (1999-10-29) & JP 11 179118 A (AQUEOUS RESERCH:KK; FUJISHIMA AKIRA; HASHIMOTO KAZUHITO), 6 juillet 1999 (1999-07-06) cité dans la demande abrégi	1, 2, 10, 11, 14

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé:

Faria, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/02516

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CA 2 186 934 A (MINNESOTA MINING & MFG) 1 avril 1998 (1998-04-01) page 23, ligne 8 - ligne 25; revendications 16-21; figure 2	1,2,5-7, 10,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 01, 31 janvier 2000 (2000-01-31) & JP 11 276562 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD), 12 octobre 1999 (1999-10-12) abrégé	1-3,14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 février 2000 (2000-02-29) & JP 11 319580 A (AQUEOUS RESERCH:KK), 24 novembre 1999 (1999-11-24) abrégé	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 mai 1995 (1995-05-31) & JP 07 024256 A (NIPPONDENSO CO LTD;OTHERS: 01), 27 janvier 1995 (1995-01-27) abrégé	1,12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 086 (C-0916), 3 mars 1992 (1992-03-03) & JP 03 275139 A (KAWASAKI STEEL CORP), 5 décembre 1991 (1991-12-05) abrégé	5,8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 01/02516

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9951345	A	14-10-1999	FR 2776944 A1	08-10-1999
			AU 735798 B2	12-07-2001
			AU 2941299 A	25-10-1999
			EP 1069950 A1	24-01-2001
			WO 9951345 A1	14-10-1999
JP 11179118	A	06-07-1999	AUCUN	
CA 2186934	A	01-04-1998	CA 2186934 A1	01-04-1998
JP 11276562	A	12-10-1999	AUCUN	
JP 11319580	A	24-11-1999	AUCUN	
JP 07024256	A	27-01-1995	AUCUN	
JP 03275139	A	05-12-1991	CA 2017439 A1	29-11-1990
			EP 0400526 A1	05-12-1990